

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-40881

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>G 03 H 1/02  
G 03 C 1/72

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

8106-2H  
7267-2H

④ 公開 昭和64年(1989)2月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 保護層を有するホログラム

⑭ 特 願 昭62-196278

⑮ 出 願 昭62(1987)8月7日

⑯ 発 明 者 吉 永 曜 子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑯ 発 明 者 櫛 引 信 男 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑯ 発 明 者 桑 山 哲 郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑯ 発 明 者 谷 口 尚 郷 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑰ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 ⑱ 代 理 人 弁理士 吉田 勝広

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

保護層を有するホログラム

## 2. 特許請求の範囲

(1) ビニルカルバゾール系重合体を主体としてなり、且つ体積位相型ホログラム画像が記録された感材層の少なくとも一方の表面が保護層を有し、該保護層の少なくとも一方の面が架橋構造を有していることを特徴とする保護層を有するホログラム。

(2) 保護層とホログラム層の間に接着層又は粘着層を有する特許請求の範囲第(1)項に記載の保護層を有するホログラム。

(3) 保護層の少なくとも一方が透明性である特許請求の範囲第(1)項に記載の保護層を有するホログラム。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はホログラムに関し、更に詳しくは、耐

溶剤性、耐薬品性、耐摩耗性等種々の耐久性に優れた体積位相型ホログラムに関する。

(従来技術)

ホログラフィーは、レーザーの様に干渉性良好な光波を物体に照射し、その振幅と位相とがその物体の形状に応じて変調され、反射又は透過した光波を感材層に受光して記録し、得られたホログラムに、照射された光により記録した物体の光学像を再生する技術であり、例えば、立体光学像を平板状のフィルムに観察することができる。

このようなホログラフィーに関する研究の進展に伴ない、現在ではその感材に対する要求もかなり明確なものとなってきている。ホログラフィーに用い得る感材としては、漂白処理銀塩、フォトレジスト、サーモプラスチック、重クロム酸ゼラチン、無機ガラス系材料、強誘電体等多数の材料が知られており、そのホログラフィーに対する適性が更に研究されてきている。

又、ホログラフィー技術の進歩に伴ない、実用に耐え得るホログラムの形成が可能となりつつあ

り、例えば、本の表紙として或いは磁気カードの偽造や変造防止用のマークとして既に利用されている。

(発明が解決しようとしている問題点)

しかしながら、先に挙げたホログラム形成用感材を実用化するに際し、個々の感材は特有の欠点を有していることも明らかとなってきた。例えば、重クロム酸ゼラチン系は耐水性に乏しく、感材の封止に多大の努力を払う必要がある。又、種々のポリマー系の場合には、外部からの熱、傷、化学薬品等に対する耐久性が不十分であり、該ホログラムを接着剤や粘着剤で他の物品に貼り合わせる場合には、その接着剤や粘着剤中の溶剤、可塑剤、オリゴマー等がホログラムに与える影響が問題となっている。

又、ポリマー系の中でもポリビニルカルバールを感材とする系では、耐水性及び耐熱性には優れるものの、耐溶剤性や耐薬品性に問題点があった。この様な問題点を解決する為にフィルムによる表面保護が考えられる。汎用ポリマーフィルム

(作 用)

ホログラムを記録した感材の表面に架橋構造を有する保護層を設けることにより、耐薬品性、耐摩耗性に優れた体積位相型ホログラムが提供される。

(好ましい実施態様)

以下好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

本発明においてホログラム感材の主体をなす重合体としては、ポリビニルカルバゾール、そのアルキル置換誘導体又はそのハロゲン置換誘導体から選択される何れかの重合体であり、具体的には、例えば、ポリビニルカルバゾール、3-クロルビニルカルバゾール重合体、3-ブロムビニルカルバゾール重合体、3-ヨードビニルカルバゾール重合体、3-メチルビニルカルバゾール重合体、3-エチルビニルカルバゾール重合体、クロル化ポリビニルカルバゾール、ブロム化ポリビニルカルバゾール等が挙げられる。中でも未置換のポリビニルカルバゾールは、その入手が容易で

としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等が考えられるが、これらのフィルムは加熱時にはホログラムの像を消失させる塩素化炭化水素、例えば、トリクロルエチレン等に弱いことから保護層としては好ましくない。又、高分子フィルムが一般に有する欠点である表面硬度、耐摩耗性に弱いことも使用条件の多様化に伴い一層の性能が要求される。

従って、本発明の目的は上記の様な各種欠点を解決した体積位相型ホログラムを提供することである。

(問題点を解決するための手段)

上記本発明の目的は以下の本発明により達成される。

すなわち、本発明は、ビニルカルバゾール系重合体を主体としてなり、且つ体積位相型ホログラム画像が記録された感材層の少なくとも一方の表面が保護層を有し、該保護層が少なくとも一方の面に架橋構造を有していることを特徴とする保護層を有するホログラムである。

しかも得られるホログラムの性能も特に優れたものであるから事実上最適なものである。

上記ビニルカルバゾール系ポリマーは、例えばフィルムとした際の強度や柔軟性等の特性の制御のために、必要に応じて、他のモノマーと共重合されていてよい。そのような用途に用い得る他のモノマーとしては、例えば、上記ビニルカルバゾール類に加えて、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸、メタアクリル酸のエステル、スチレン及びスチレン誘導体、N-ビニルピロリドン、N-ビニルフタルイミド等のラジカル重合による共重合法によって共重合し得るビニル系モノマーを挙げることができる。又、例えば、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-水素化ブタジエン共重合体等の他のポリマーをホログラム像が記録できる範囲でブレンドして用いることもできる。尚、これらは所望の特性が得られるようにその添加割合が選択して用いられる。

上述の感材の主体をなす重合体成分は、本発明

において予め沃素化合物によって輻射線に対して活性にされている必要がある。

かかる沃素化合物は、重合体成分中に共存して、可視波長域にも十分な感度を持つ感材を構成するものであり、具体的には、四沃化炭素、ヨードホルム、四沃化エチレン、トリヨードエタン、テトラヨードエタン、ペンタヨードエタン、ヘキサヨードエタン等を主成分とする沃素化合物が挙げられる。

本発明において使用するホログラム感材は、上述の重合体及び沃素化合物を所定の割合で適宜溶媒に溶解させるか分散液とした後、ガラスや透明性樹脂フィルム等の支持体上に塗膜として得るか又はそれ自身でフィルム化して得られる。

支持体を用いる場合は、支持体はホログラムフィルムを担持できる程度の強度を有することが望ましい。更にこの様な特性を満足するものであればどのような材質からなるものでも利用可能であり、例えば、樹脂、金属、ガラス、セラミック等の材料からなるものを挙げることができる。

テン)、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリ(スチレン-アクリル酸エステル)、メタクリル酸エステル共重合体、ポリアクリル酸多価アルコールエステル等いずれの樹脂も使用できる。

上記保護層は少なくとも一方の面に架橋構造を有し、これらの架橋構造は、表面に3官能や4官能の多官能性のシリコン樹脂、電子線又は紫外線硬化性樹脂等から架橋硬化膜を形成する方法、表面の電子線照射、光照射、表面でのプラズマ重合等公知の方法で形成することができる。好ましいのはプラズマ重合による架橋構造の形成であり、例えば、全ての有機化合物はプラズマ重合が可能であるが、好ましいものは炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素等からなる膜である。

架橋構造の厚みは特に限定されないが、一般的には約50Å乃至1,000Å程度の厚みである。又、保護層全体の厚みは特に限定されないが、一般的には約4乃至200μm程度の厚みである。

このような構成のビニルカルバゾール感剤層に常法に従って560nmまでの可視光に対し感度を示し、そのような波長領域内の適当な波長の物体光と参照光の2光束の可干渉性レーザーによって干渉パターンを露光後、更に溶剤による膨潤及び収縮現象を利用した現像工程を経る方法によって高解像度、高回折効率の体積位相型ホログラムを形成することができる。

本発明では上記で得られたホログラムの少なくとも一方の面に架橋構造を有する保護層を形成する。

上記保護層は、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(弗化エチレン-プロピレン)、ポリ弗化ビニリデン、ポリ(アクリロニトリル)、ポリ(シアン化ビニリデン-酢酸ビニル)、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミド、セロファン、ポリビニルアルコール、ポリエーテルスルホン、ポリスチレン、ポリ(4-メチルペン

又、保護層とホログラム層を接合するための材料としては、接合工程においてホログラムに悪影響を与えない材料から適宜選択して用いればよい。例えば、アクリル酸エステル系ポリマー、酢酸ビニル系ポリマー、α-シアノアクリル酸エステル、ウレタン系接着剤、ゴム系接着剤、エポキシ系接着剤等が挙げられる。

以上の如き保護層は種々の形態でホログラム層に設けることができる。

例えば、第1図示の例は、基板4の上に設けた感材層1に保護層2を被覆し、基板4の感材層1の無い領域において接着剤3により保護層2を貼合したもので、この例では接着剤によるホログラムへの影響を無くすることができる。

第2図の例は、ホログラム層1を基板から剥離し、その一方の面に接着剤3を介して保護層2を設けた例である。

第3図の例は、ホログラム層1の両面に保護層2を設けた例で、上下の保護層2が保護層同士で接着剤3によって接合されている例である。

又、第4図の例は、ホログラム層1の両面に接着剤層3を介して保護層2を貼合した例である。

上記例において保護層の一方を反射性とすれば反射型ホログラムとなる。いずれにしても両像観察側の保護層は無色透明であるのが好ましく、波長400乃至800nmの範囲には特定の吸収波長を有さない領域を有するべきである。

#### (効 果)

以上の如くして得られた本発明の体積位相型ホログラムは、その表面に形成された保護層の少なくとも一方の面が架橋構造を有しているに、樹脂フィルム単独では発揮されない優れた機械的強度、耐候性、耐熱性、耐薬品性、耐摩擦性等がホログラムに付与される。従って、従来のポリビニルカルバゾール系ホログラムの有していた欠点が解決された。又、これらの保護層を設けることによって、ホログラムを他の物品に貼り合わせる場合であっても、接着剤や粘着剤による悪影響が保護層で十分に遮断されるため、いかなる接着剤も粘着剤も利用でき、従っていかなる物品にもホロ

上記ホログラムを有するホログラムフィルムの上に、可塑剤を含むポリビニルブチラール樹脂フィルムを重ね、これらを140℃で30分間加熱加圧して接着することによるホログラム像の劣化を検討した。その結果、ホログラム像の回折効率に変化はなかった。

又、このホログラムを70℃のトリクロロエチレン中に浸漬したが、ホログラム像の変化はみられなかった。

#### 比較例1

次に可塑剤やオリゴマーに対するホログラムの安定性を比較する為に、上記のホログラムと、架橋構造を有しない16μmのポリエチレンテレフタレート保護層としたホログラムとの上に可塑剤を含むポリビニルブチラール樹脂を重ね、これらを140℃で30分間加熱加圧して接着することによりホログラム像の劣化を検討した。その結果、架橋構造保護層を有する本発明のホログラムの特性は、その形成直後と変りが無いものであるに対し、ポリエチレンテレフタレートのみを保護

層を自由に貼り合わせることができる。

#### (実 施 例)

以下実施例により、本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例1

支持体として1.1mmの厚みのガラス基板を用いて、既知の方法により、ポリ(N-ビニルカルバゾール)からなるホログラム層を形成し、且つホログラムを記録した。得られたホログラムは、514.5nmの波長の光に対し約2,950本/mmの空間周波数を有し、回折効率が85%であり、透過率が85%の体積位相型ホログラムであった。

このホログラムの表面に、厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルムにベンゼンを200オングストロームの厚みにプラズマ重合したものを、保護層として第1図示の形式で接着して本発明のホログラムとした。得られたホログラムは透過率が81%である以外は貼合前と同様であった。

層とする比較例のホログラムはホログラム像が消失した。又、5μmのポリプロピレンを保護層としたホログラムを70℃のトリクロロエチレン中に浸漬したところ、ポリプロピレン表面に劣化が見られ、ホログラム像の見えを著しく阻害するものであった。

#### 実施例2

実施例1と同様にしてホログラムを作成し、厚み25μmのポリプロピレンフィルムにメチルシリコーンワニス(ハードコーティング用、東芝シリコーン製、トスガード510)を塗布及び硬化させて厚み100Åの架橋構造層を形成したものを第3図の形式で貼合した。得られたホログラムは透過率が85%である以外は貼合前と同様であった。

#### 実施例3

実施例1と同様にしてホログラムを作成し、厚み30μmのポリエチレンフィルムにテトラフルオロエチレンを300オングストロームの厚みにプラズマ重合したものを、エポキシ樹脂接着剤に

より第2図の形式で貼合した。得られたホログラムは透過率が70%である以外は貼合前と同様であった。

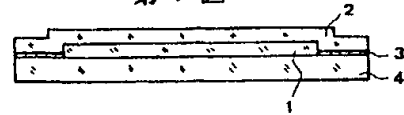
4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第4図は夫々本発明のホログラムの代表的構成例を示す模式的断面図である。

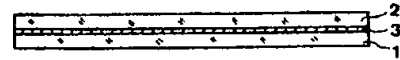
- 1: ホログラム層
- 2: 架橋構造保護層
- 3: 接着又は粘着剤層
- 4: 基板

特許出願人 キヤノン株式会社  
代理人 弁理士 吉 田 勝 広

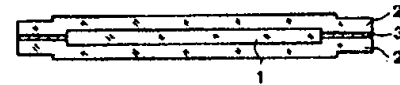
第1図



第2図



第3図



第4図

